

氏名・(本籍)	かま 鎌	だ 田	みのる 稔
学位の種類	理	博	学 士
学位記番号	理	第 1 8 9 号	
学位授与年月日	昭和 4 3 年 2 月 2 1 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当		
最終学歴	昭和 3 4 年 3 月 東北大学大学院理学研究科 (修士課程) 化学専攻修了		
学位論文題目	クロム(Ⅲ)およびコバルト(Ⅲ)錯体の系統的 合成法ならびに反応性に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授 田 中 信 行 教授 宏 積 宏 教授 斎 藤 一 夫		

論 文 目 次

- 第 1 章 緒 言
- 第 2 章 クロム(Ⅲ)ーアンミン系錯体の系統的合成法
- 第 3 章 クロム(Ⅲ)ーエチレンジアミン系錯体の系統的合成法
- 第 4 章 クロム(Ⅲ)ープロピレンジアミン系錯体の系統的合成法
- 第 5 章 ヘキサアンミンクロム(Ⅲ)錯体およびペンタアンミンクロム(Ⅲ)錯体の赤外線吸収スペクトル
- 第 6 章 *trans*-および *cis*-ジニトロテトラアンミンコバルト(Ⅲ)錯体の赤外線吸収スペクトル
- 第 7 章 エチレンジアミンテトラ酢酸を配位したコバルト(Ⅲ)およびクロム(Ⅲ)錯体の熱分解反応

論文内容要旨

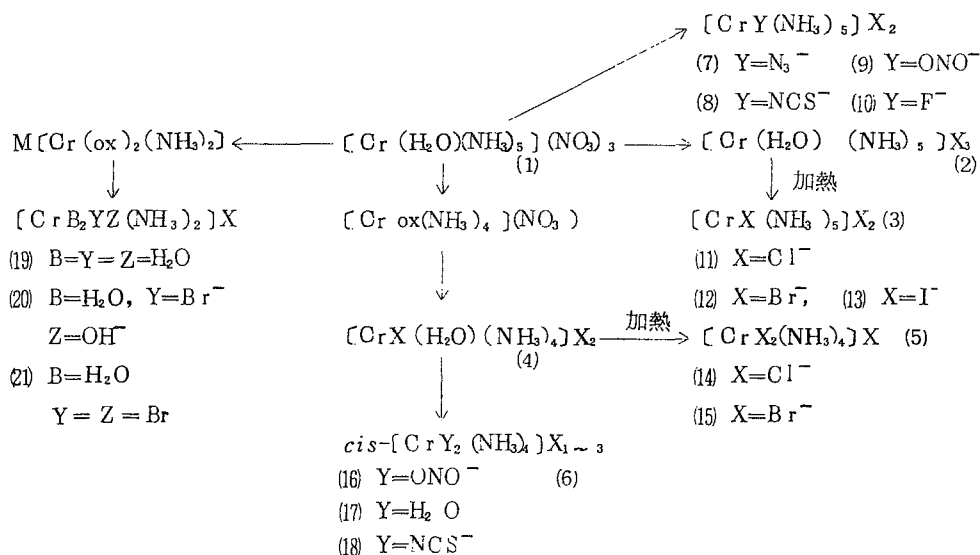
第1章 緒言

クロム(Ⅲ)およびコバルト(Ⅲ)を含む金属錯体が19世紀末より20世紀初頭にかけて数多く合成されたが、この時代の合成法は、各錯体に対して固有な方法として確立され、おのおのの合成過程の間には特別の関連性がなかった。近年、コバルト(Ⅲ)錯体で系統的合成法の確立が試みられた。著者はクロム(Ⅲ)錯体について、加熱合成法、非水溶媒中での合成法なども考慮して合成法の系統化を試みた結果、3つの系統的合成法の確立に成功した。この結果、数種の新錯体を得た。第2章より第4章まではこれらの結果についての記載である。

金属錯体の固体状態の性質、構造の研究法として、最近、物理的方法が盛んに用いられているが、著者はそれらのうちの1つである赤外吸収スペクトル法を用いて錯体とマトリックスとの間に起る反応をも含めて検討することにより固相反応における錯体の性質に対して二、三の興味ある知見を得た。第5章より第7章までの3章には、これらの結果を記載した。

第2章 クロム(Ⅲ)-アンミン系錯体の系統的合成法

確立した主な合成経路を第1図に示す。本章では、これらの合成法のうちから新たに導かれた合成法、従来の方法に改良を加えた合成法など12の合成法を記載した。

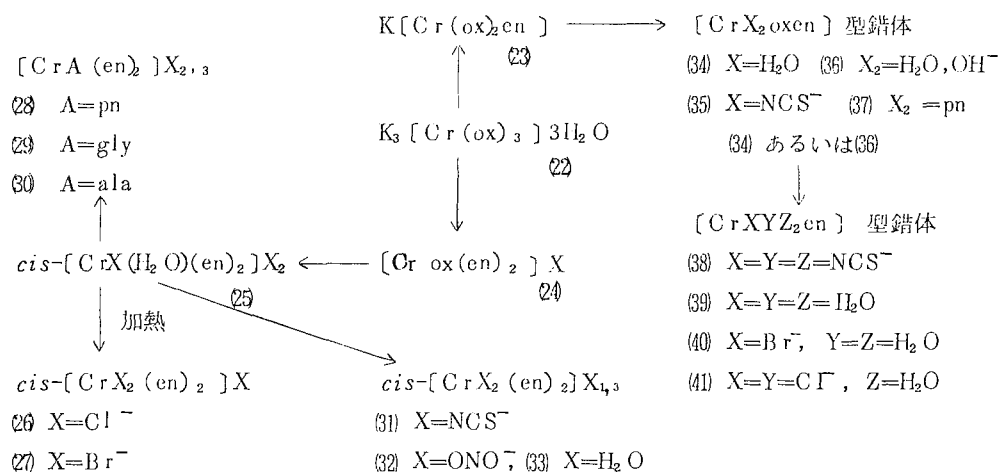


第1図 クロム(Ⅲ)-アンミン系錯体の主な系統的合成経路
ただし、oxはシユウ酸イオンをあらわす。

(1)は従来の合成法では収量が20%で、他のアンミン錯体の合成の出発物質としては不適であったが、著者はこの方法を改良して収量を55%にあげることに成功した。(3)型、(5)型錯体はすべて、(1)を出発物質として(2)、(4)を合成し、これらに新たに加熱合成法を適用することにより高収量で得ることができた。一連の(6)型錯体の合成では新錯体 $cis-[Cr(ONO)_2(NH_3)_4]Br$ (16)を得た。(16)の亜硝酸イオンは、紫外、可視および赤外吸収スペクトルの測定結果より、ニトリト型で配位していることが判明した。

第3章 クロム(Ⅲ) - エチレンジアミン系錯体の系統的合成法

出発物質として(22)を用い、これに逐次エチレンジアミンを置換させ、(23)、(24)を合成し、これらの錯体のハロアコ化を通して種々のモノエチレンジアミンおよびビス(エチレンジアミン)錯体を合成した。主な合成経路を第2図に示す。



第2図 クロム(Ⅲ)-エチレンジアミン系錯体の主な系統的合成経路

en, エチレンジアミン pn, プロピレンジアミン
gly, グリシンイオン ala, アラニンイオン
ox, シュウ酸イオン

本章では、これらの合成法のうち新たに導かれた合成法、従来の方法を改良して得られた合成法など、1, 2の合成法を詳述した。本合成法の確立により、新錯体(32)、(35)、(36)を得ることができた。(32)は紫外可視および赤外吸収スペクトルの測定結果より亜硝酸イオンはニトリト型として配位していることが判明した。また、(35)については赤外吸収スペクトルおよび反応過程からみて2つのチオシアン酸イオンはシス位に配位していると考えられる。 $[Cr(en)_3]Cl_3$ は(22)を出発物質として合成することができないので、エチレンジアミンと $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ の直接加熱反応により90%の高収量で得ることができた。

第4章 クロム(Ⅲ)ープロピレンジアミン系錯体の系統的合成法

この系は第3章に記したエチレンジアミン系錯体の系統的合成法とほとんど同じ方法により系統化することができたが、一般にエチレンジアミン系錯体にくらべ溶解度が大きく合成技術上困難な点が多い。また、得られた合成法のいくつかを組み合わせることにより、混合2座配位子錯体を比較的容易に合成することができた。この方法により $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{pn}]\text{Br}_3$ や、新錯体 $[\text{Cr}(\text{ox-enpn})\text{I}]$ および $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{enpn}]\text{Br}_3$ を得た。後2者は $[\text{CrX}_2\text{enpn}]^{n+}$ 型錯体を合成する場合の出発物質になり得るので、本合成法の系統化を一層完全なものにするための重要な物質である。 $[\text{Cr}(\text{pn})_3]\text{I}_3$ は $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ の場合同様 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とプロピレンジアミンの直接加熱反応により92%の高収量で得ることができた。本章では、これらを含めて新しい合成法、従来の方法を改良して得られた合成法など7種の合成法を詳述した。

第2章から第4章で得たすべての錯体の紫外可視スペクトルについて第1吸収帯 (ν_1) と第2吸収帯 (ν_2) との関係は1次式

$$\nu_2 = 1.11\nu_1 + 4.36 \quad (10^3 \text{ cm}^{-1})$$

であらわされ、これは曾根の実験式と全く一致した。なお、種々のオキサトープロピレンジアミン系錯体もイソチオシアトープロピレンジアミン系錯体も水溶液の紫外可視スペクトルの ν_1 、 ν_2 は共に異なる値を示したが、これらの現象は分光化学系列で説明できた。

第5章 ヘキサアンミンクロム(Ⅲ)錯体およびペンタアンミンクロム(Ⅲ)錯体の赤外線吸収スペクトル

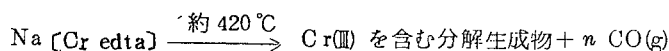
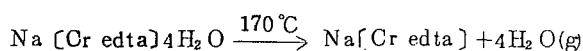
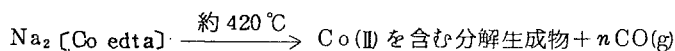
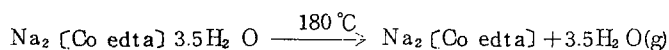
第2章の方法に従って $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ 、 $[\text{CrX}(\text{NH}_3)_5]\text{Y}_{2,3}$ を X, Y を種々変え、また、 NH_3 の重水素化による ND_3 を配位した錯体も含め29種類を合成し、その赤外吸収スペクトルを測定し、外圏イオンの各吸収帯におよぼす効果とその原因について検討した。塩化ナトリウムプリズム領域では、すべて4群の吸収帯を示し、いずれも外圏イオンを変えることにより顕著な吸収帯の移行がみられた。また、外圏イオンがハロゲンイオンの場合は $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ および $[\text{CrX}(\text{NH}_3)_5]\text{Y}_{2,3}$ (ただし、 $\text{X}=\text{H}_2\text{O}$ をのぞく) 共に、臭化カリウムプリズム領域に3本の吸収がみられたが、これらの吸収は重水素化錯体の場合にもみられ、一様に低波数側に移行し、その波数比 (アンミン錯体/重水素化錯体) = 1.09であり、クロム(Ⅲ)とアンモニア分子 (または、重水素化アンモニア分子) からなる調和振動としての計算値1.06とはよく一致している点からすべて、 $\text{Cr}-\text{N}$ 伸縮振動であると帰属した。また、これらの $\text{Cr}-\text{N}$ 伸縮振動も外圏イオンを変えた場合に吸収帯の移行がみられた。さらに、すべての錯体において外圏イオンが Cl^- 、 Br^- 、 I^- と変るにつれて吸収帯の分裂が小さくなり、また、吸収帯のうち NH_3 伸縮振動は高波数側に、他のすべての振動は低波数側に移行した。これらの現象はハロゲンイオンと配位アンモニア間に水素結合が生じていると考えることにより説明できた。なお、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{Y}_3$ の場合のみ特異な性格を示したが、これは配位水の性質を考慮することにより説明できた。

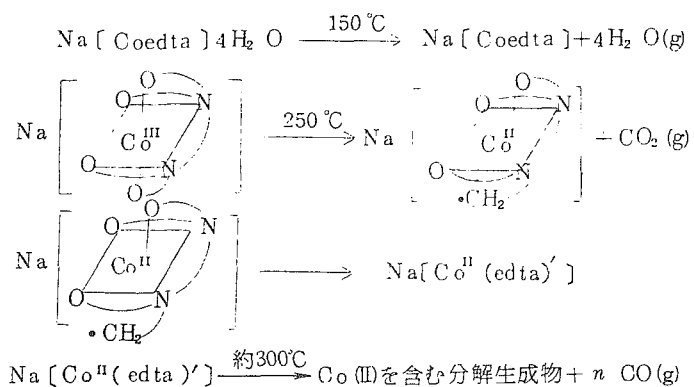
第6章 *trans*-および *cis*-ジニトロテトラアンミンコバルト(III)錯体の赤外線吸収スペクトル

trans-[Co(NO₂)₂(NH₃)₄]X (X=CΓ, Br⁻) および *cis*-[Co(NO₂)₂(NH₃)₄]Cl は、ハロゲン化アルカリ錠剤法により赤外吸収スペクトルを測定した場合、その錠剤調製の条件の相違により、スペクトルに著しい差異が認められた。*trans*-および *cis*-[Co(NO₂)₂(NH₃)₄]Cl 共、そのスペクトルは錠剤調製の際の試料、混和剤の粒度により変化しないが、調製圧力の大小により著しい影響を受ける。圧力が大きいほど 1500 ~ 1250 cm⁻¹, 900 ~ 750 cm⁻¹ の領域で大きい変化が認められた。同一圧力の場合、混和剤が KCl, KBr, KI の順で変化の速度が大きい。一方、錠剤の可視スペクトル、錠剤を水溶液化した紫外可視スペクトルは、対応する錯体の水溶液のスペクトルと一致した。これらのことは錯体は錠剤中では変化しておらず、その形は不明であるが混和剤の結晶格子と何らかの相互作用が起り、特に配位ニトロ基が影響を受ける形で錯体が結晶格子中に入り組んでいるものと思われる。Nujol mull 法, KCl 錠剤法, または、KBr 錠剤を低圧力 (6 ~ 7.5 t/cm²) で調製後直ちに測定したスペクトルでは NO₂ 伸縮振動にもとづく吸収の数が理論的に期待される数 (トランス型では D_{2h} 対称で B_{1u} と B_{3u} の 2 本, シス型では C_{2v} 対称で A₁, B₁, B₂ の 3 本) と一致したので、これらのスペクトルを正しいスペクトルと決定した。これらに対する主な帰属は、δ_{deg}(NH₃) (シス: 1623 cm⁻¹; トランス: 1623, 1541 cm⁻¹), μ(NO₂) (1410; 1427) ν_a(NO₂) (1357, 1299; 1298), δ_s(NH₃) (1323; 1323), ρ_r(NH₃) (841; 833), δ_{cis}(NO₂) (827, 818; 818) δ_{wagg}(NO₂) (612, 590; 637), ν(Co-NH₃) (520, 483, 462; 502) である。

第7章 エチレンジアミンテトラ酢酸を配位したコバルト(III)およびクロム(III)錯体の熱分解反応

Co(III) 錯体と Cr(III) 錯体の熱分解反応機構に顕著な相違のあることがすでに知られているので、著者はこの性質が一般的なものであるか否かを知る目的で Na₂[Co(edta)]·3.5H₂O, Na[Cr(edta)]·4H₂O, Na[Co(edta)]·4H₂O の熱分解反応を加熱水平セルを用い、赤外吸収スペクトル法により検討した。熱重量曲線による錯体の温度変化は加熱水平セルを用いた赤外吸収スペクトルの変化とは対応した結果を示した。これらの結果および分解生成物の定性分析などから次の反応機構を推定した。





ここで、(edta)'はコバルト(III)イオンに電子を与えることによって生成した edtaラジカルが安定化したものをあらわすが、その構造および安定化の機構ははっきりしていない。なお、 $\text{Na}[\text{Coedta}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の電子移動反応の速度は同一温度の場合、混和剤が KCl 、 KBr 、 KI の順に小さくなっている。

論文審査結果の要旨

クロム(Ⅲ)およびコバルト(Ⅱ)錯体は前世紀末より今世紀初頭にかけて数多く合成されたが、系統的合成法の確立は試みられなかった。最近、コバルト(Ⅱ)錯体の一部について系統的合成法の確立が試みられ成功したが、クロム(Ⅲ)錯体の場合はより困難な問題を含むため、その確立が望まれながらも、成功したものがなかった。

申請者鎌田稔はこの困難な問題を取りあげ、アコペンタアンミンクロム(Ⅲ)錯体を出発物質として用い、加熱合成法、非水溶媒中における合成法などをも併用して、アンミン系錯体の系統的合成法の確立に、また、トリオクサラトクロム酸(Ⅲ)錯体を出発物質としてエチレンジアミン系錯体およびプロピレンジアミン系錯体の系統的合成法の確立に成功した。第1章緒言についで、本論文の前半第2章から第4章まではこの問題を取扱ったものである。従来、アコペンタアンミンクロム(Ⅲ)錯体は収量が悪く、他のアンミン系錯体を出発物質としては不適当であったが、鎌田は合成法を改良することにより、収量を著しく向上して、この難点を克服した。

エチレンジアミン系およびプロピレンジアミン系錯体の系統的合成の出発物質にトリオクサラトクロム酸(Ⅲ)錯体を用いたのも優れた着想である。これにより、数多くの新合成経路を含む系統的合成法の確立に加えて幾つかの新物質の合成に成功した。

第5章ではヘキサアンミンクロム(Ⅲ)錯体およびペンタアンミンクロム(Ⅲ)錯体の赤外線吸収スペクトルに及ぼす外圏イオンの影響を取扱い、外圏イオンがハロゲンイオンの場合、配位アンモニア分子の水素原子との間の水素結合が吸収帯移行の原因であることを明らかにし、従来からの問題を解決した。*trans*-および*cis*-ジニトロテトラアンミンコバルト(Ⅱ)錯体の赤外吸収スペクトルを臭化カリウム錠剤法で測定すると、錠剤成形の際の圧力および成形後の時間によってスペクトルが異なることを見出し、この原因を究明した(第6章)。この研究成果は、錯塩化学研究会が「金属錯体の赤外吸収スペクトル測定法」についての勧告を発表する動機ともなったもので、その点極めて貴重なものである。第7章で扱った、エチレンジアミンテトラ酢酸を配位したコバルト(Ⅱ)およびクロム(Ⅲ)錯体の熱分解反応は分子内電子移動反応の立場から興味あるものである。

以上、鎌田稔の論文は、従来成功しなかったクロム(Ⅲ)錯体の系統的合成法の確立と新物質の合成に成功したものであり、加えて、赤外吸収スペクトルの性質、熱分解反応などについても興味ある知見を得ているなど、無機化学、錯塩化学に貢献するものである。

審査担当者など出席のもとに、申請者鎌田稔に、論文内容を発表させた後、質問に答えさせ、その結果をも併せて、鎌田稔提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。